

Carbazole derivative and its application in electroluminescent device

Patent number: CN1490312 (A)

Publication date: 2004-04-21

Inventor(s): QIU YONG [CN]; QIAO JUAN [CN]; WANG JIANHUA [CN] +

Applicant(s): UNIV TSINGHUA [CN] +

Classification:

- international:

*C07D209/82; C07D209/86; C07D209/88; C09K11/06;
H01J1/62; H01J63/04; H01L51/00; H01L51/50; H05B33/14;
C07D209/00; C09K11/06; H01J1/00; H01J63/00;
H01L51/00; H01L51/50; H05B33/14; (IPC1-7): C07D209/82;
H05B33/14*


- european:


C07D209/86; C07D209/88; C09K11/06; H01L51/00M6D;
H01L51/00M6H14B; H05B33/14


Application number: CN20031056364 20030905


Priority number(s): CN20031056364 20030905

Also published as:

 CN100335462 (C)

 US2005127826 (A1)

 US7227027 (B2)

 JP2005104971 (A)

Abstract of CN 1490312 (A)

A carbazole derivative is disclosed, which can be used as the main component of tri-state phosphorescent dye used in the luminescent layer of organic electroluminescent device. Its advantages are high energy and stability, and high brightness, efficiency and long service life of organic electroluminescent device.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07D209/82

H05B 33/14



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03156364.3

[43] 公开日 2004 年 4 月 21 日

[11] 公开号 CN 1490312A

[22] 申请日 2003.9.5 [21] 申请号 03156364.3

[71] 申请人 清华大学

地址 100084 北京市清华大学工物馆 209A

共同申请人 北京维信诺科技有限公司

[72] 发明人 邱 勇 乔 娟 王建华 王立铎

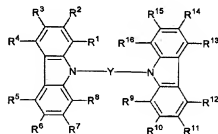
殷 炼 雷钢铁

权利要求书 3 页 说明书 15 页 附图 1 页

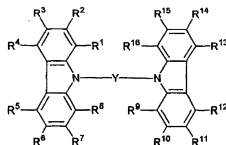
[54] 发明名称 咪唑衍生物及其在电致发光器件中的应用

[57] 摘要

本发明涉及一种咪唑衍生物, 这种化合物可应用于有机电致发光器件的发光层中作为磷光染料的主体材料。本发明材料的玻璃化转变温度在 70℃ 至 220℃ 之间, 其三重态能量值在 2.62eV 以上, 其分子结构中含有两个咪唑基团, 结构通式如右式。本发明的咪唑衍生物, 作为三重态发光染料的主体材料使用, 以其具备高能量和高稳定性的特性, 可以阻止染料分子与主体材料分子间的能量倒传递过程, 提高相应的有机电致发光器件的亮度和效率, 尤其是三重态蓝色电致发光器件的效率, 同时改善有机电致发光器件的寿命, 克服器件在大电流下的效率低和寿命短的缺点。



1. 一种卟啉衍生物，其玻璃化转变温度在 70℃至 220℃之间，其三重态能量值在 2.62eV 以上，该材料分子结构中含有两个卟啉基团的，其特征在于，该材料具有以下分子结构通式：

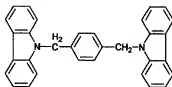


上述结构式中，Y 选自烷基与芳香基团相连接的链段、烷基与螺环结构相连接的非平面的链段结构、芳香基与螺环结构相连接的非平面的链段结构或烷基和芳香基与螺环结构相连接的非平面的链段结构中的一种，R¹—R¹⁶分别选自氢原子、烷基、烷氧基、芳基、氟代烷基、氨基、卤素原子、氰基或羟基中的一种。

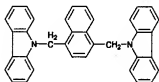
2. 根据权利要求 1 所述的一种卟啉衍生物，其特征在于，所述分子结构通式中，Y 为烷基与芳香基团相连接的链段，链段中烷基的核碳数为 1-3，链段中芳香基团为取代或未取代的核碳数为 6-50 的芳基。
3. 根据权利要求 1 所述的一种卟啉衍生物，其特征在于，所述分子结构通式中，Y 为烷基与螺环结构相连接的非平面的链段结构，链段中烷基的核碳数为 1-3。
4. 根据权利要求 1 所述的一种卟啉衍生物，其特征在于，所述分子结构通式中，Y 为芳香基与螺环结构相连接的非平面的链段结构，链段中芳香基团为取代或未取代的核碳数为 6-50 的芳基。
5. 根据权利要求 1 所述的一种卟啉衍生物，其特征在于，所述分子结构通式中，Y 为烷基和芳香基与螺环结构相连接的非平面的链段结构，链段中烷基的核碳数为 1-3，链段中芳香基团为取代或未取代的核碳数为 6-50 的芳基。
6. 根据权利要求 3—5 中任意一项所述的一种卟啉衍生物，其特征在于，所述螺环结构上带

有选自烷基、芳基或卤素原子的取代基。

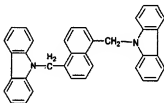
7. 根据权利要求 2 所述的一种咪唑衍生物, 其特征在于, 该材料具有以下分子结构式:



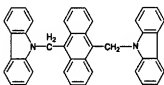
8. 根据权利要求 2 所述的一种咪唑衍生物, 其特征在于, 该材料具有以下分子结构式:



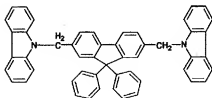
9. 根据权利要求 2 所述的一种咪唑衍生物, 其特征在于, 该材料具有以下分子结构式:



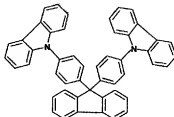
10. 根据权利要求 2 所述的一种咪唑衍生物, 其特征在于, 该材料具有以下分子结构式:



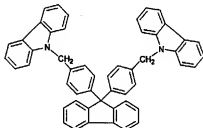
11. 根据权利要求 2 所述的一种咪唑衍生物, 其特征在于, 该材料具有以下分子结构式:



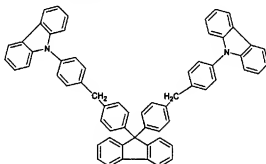
12. 根据权利要求 6 所述的一种咪唑衍生物, 其特征在于, 该材料具有以下分子结构式:



13. 根据权利要求 6 所述的一种咔唑衍生物, 其特征在于, 该材料具有以下分子结构式:



14. 根据权利要求 6 所述的一种咔唑衍生物, 其特征在于, 该材料具有以下分子结构式:



15. 一种有机电致发光器件, 其包括阳极层、阴极层及位于其间的有机发光层, 其特征在于, 所述有机发光层包含权利要求 1 所述的咔唑衍生物和磷光性掺杂剂, 咔唑衍生物作为磷光主体材料。

卟啉衍生物及其在电致发光器件中的应用

技术领域

本发明涉及一种卟啉衍生物，这种化合物可应用于有机电致发光器件的发光层中作为磷光染料的主题材料。

背景技术

随着多媒体技术的发展和信息社会的来临，对平板显示器性能的要求越来越高。近年新出现的三种显示技术：等离子显示器、场发射显示器和有机电致发光显示器（OLED），均在一定程度上弥补了阴极射线管和液晶显示器的不足。其中，OLED 具有自主发光、低电压直流驱动、全固化、视角宽、颜色丰富等一系列的优点，与液晶显示器相比，OLED 不需要背光源，视角大，功耗低，其响应速度达液晶显示器的 1000 倍，其制造成本却低于同等分辨率的液晶显示器，因此，有机电致发光显示器势必具有广阔的应用前景。1987 年，柯达公司的 C.W.Tang 等人（C.W.Tang, S.A. Vanslyke, Appl. Phys. Lett., 1987, 51, 913）用 8-羟基喹啉铝（Alq₃）作为发光材料，得到了驱动电压低于 10V，器件亮度超过 1000cd/m²，寿命大于 100 小时的有机电致发光器件，有机电致发光技术显示出了它潜在的实用价值。

OLED 发光的机理是在外加电场作用下，电子和空穴分别从正负两极注入后在有机材料中迁移、复合并衰减而产生发光。OLED 的典型结构包括阴极层、阳极层，和位于这两层之间的有机功能层，有机功能层中可包括电子传输层、空穴传输层和发光层中的一种或几种功能层。

尽管有机电致发光的研究进展非常迅速，但是仍然有很多问题急需解决，其中最主要的问题是器件的量子效率和稳定性达不到实用化的要求。对于有机电致发光器件来说，器件的发光量子效率是各种因素的综合反映，也是衡量器件品质的一个重要指标。通常器件的发光效率是用器件的外量子效率来表示的，它反映的是溢出器件的光子数与注入器件的载流子数之比。

理论上器件的外量子效率可以用如下公式来表示：

$$\eta_{qe} = \chi \Phi_F \eta_i \eta_e$$

这里 η_w 是器件的外量子效率， Φ_F 是发光材料的电致发光效率，最大为 1； η_i 是发光层中激子形成的几率，最大为 1； η_e 是光子溢出器件的几率，最大为 1； χ 是具有不同多重态的激子所

占的比例,根据自旋统计估算,对于单重态激子其比例为1/4,对于三重态激子其比例为3/4。从上述公式可以看出,提高器件的外量子效率的途径有:1)采用具有高电致发光效率的发光材料;2)提高激子形成的几率;3)提高光子溢出器件的几率;4)提高激子利用的几率。

在实际情况中,溢出器件的光子的几率最大为20%。对于荧光材料即单重态发光材料来说,它只能利用形成的单重态激子,因此利用单重态发光材料的有机电致发光器件的外量子效率最高为5%。对于磷光材料即三重态发光材料来说,它能利用形成的所有激子,因此利用三重态发光材料的有机电致发光器件的外量子效率理论上可以达到20%,是单重态发光材料的四倍,因此采用三重态发光材料可以大幅度提高有机电致发光器件的外量子效率。

三重态发光材料在浓度较高的时候都具有三重态-三重态淬灭的现象,一般不单独使用,需要将它们掺杂在主体发光材料。从主体-客体的能量转移过程中,需要主体发光材料有较高的能量,即用于三重态发光材料掺杂的主体发光材料需要有较高的三重态能量。

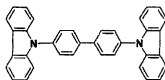
美国普林斯顿大学和南加州大学合作研究,在1997年12月申请并于2001年10月公开的美国专利US6,303,238中首次提出采用磷光材料作为掺杂剂制备高效率的有机发光器件的思想,此份专利及普林斯顿大学的Forrest小组随后的文献报道中(M.A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You et al. Nature, 1998, 395, 151)公开了以磷光材料八乙基卟啉铂(PtOEP)作为客体发光材料掺杂在Alq₃中的有机电致发光的研究。由于受到自旋禁阻的限制,在荧光小分子电致发光器件中激子的利用率较低(理论最大值为25%),限制了荧光电致发光器件的外量子效率(小于5%)。如果采用磷光材料,则激子的利用率理论上可以达到100%,将会大大提高器件的效率。通常室温下能发射磷光的材料很少。PtOEP是一种室温磷光材料,主要是重金属铂引入卟啉环后,由于重原子效应增加了系间窜越速率,使得即使在室温下磷光也能够顺利发射。他们制作的器件的结构为:

ITO/CuPc(6nm)/NPB(35nm)/Alq₃:PtOEP(6%wt,40nm)/Alq₃(10nm)/Mg:Ag(25:1,100nm)/Ag(50nm)

其中CuPc为铜酞菁, NPB为N,N'-二-(1-萘基)-N,N'-二苯基-1,1'-联苯基-4,4'-二胺,该器件在不同的电流密度下的电致发光光谱的发光峰位于650nm,在580nm并没有发射峰,而PtOEP的荧光峰在580nm,磷光峰在650nm,这表明器件的发射来自于PtOEP的磷光。器件在低亮度下,内量子效率高达23%,对应的外量子效率接近5%。但在高亮度(100cd/m²)下,外量子效率降低至1.3%,并且显示出Alq₃的发射峰,这表明Alq₃与PtOEP之间的能量传输并

不完全, 能量传输的效率较低。

为了进一步提高 PtOEP 磷光器件的效率, Forrest 小组 (D. F. O'Brien, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S.R. Forrest, Appl. Phys. Lett. 1999, 74, 442) 采用如式 (I) 所示的咪唑衍生物 4,4'-N,N'-二咪唑-联苯 (简称 CBP) 代替 Alq₃ 作为磷光染料 PtOEP 的本体材料, 同时在发光层后面引入 2, 9-二甲基-4,7-二苯基-1, 10-菲罗啉 (简称 BCP) 作为空穴阻挡层, 制备了结构为: ITO/NPB(45nm)/CBP:PtOEP(6%,40nm)/BCP(8nm)/Alq₃(25nm)/Mg:Ag 电致磷光器件。实验发现, 这一器件的外量子效率高达 5.7%, 超过了荧光材料的理论最大值 5%, 这从实验上进一步证实了三重态发光材料确实可以获得很高的效率。与 Alq₃ 相比较, CBP 具有更高的三线态能量 (CBP, 2.56eV; Alq₃, 2.0eV), 和更长的三线态寿命, 以及双极性载流子传输能力, 从而有利于降低从染料分子到本体材料的能量倒传递, 提高本体材料的三线态激子向三重态发光染料分子的能量传递效率。从此, CBP 被广泛的用做各种三重态发光染料的主体材料, 成功实现了高效率的红、绿、蓝、白色电致磷光发射。



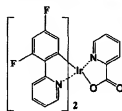
CBP

(I)

随着针对磷光电致发光器件的不断开发和研究, 普林斯顿大学和南加州大学合作相继开发出很多性能不错的磷光掺杂材料, 但是针对相应的主体材料的研究开发相对不足。而对于以前用于荧光材料的主体材料, 并不一定适用于三重态发光材料, 因此研究开发用于三重态发光材料的主体材料是很有必要的。

对于红色或者绿色三重态发光材料来说, 适合于它们的主体材料较多, 最常用的就是 CBP, 此外还有一些聚合物如聚乙烯咔唑 (PVK) 也可用作三重态染料的主体材料。而对于蓝色三重态发光材料来说, 其能量较高, 需要能量更高的主体发光材料。因此, 适合与蓝色三重态发光材料的主体材料非常的少。以已经商品化的三重态蓝色发光染料双-(2-(2',4'-二氟-苯基)-吡啶)-(皮考林酸)-铱化合物 (简称为 FIrpic) 为例来说明这一情况。FIrpic 的分子结构式如式 (II) 所示, 它是第一个被报道的蓝色三重态发光材料, 它在室温下的最大发射峰位于 475nm, 其三重态能级为 2.65eV, 而传统的主体材料 CBP 的三重态能级为 2.56eV。Forrest 小组 (Chihaya Adachi, Raymond C Kwong, et. al. Appl. Phys. Lett. 2001, 79,2082) 采用 CBP 作为主体发光材料掺 FIrpic 也获得了蓝色的发光, 器件的外量子效率达到 5.7%, 器件的最大操作电流密度为

100mA/cm²，此时的发光亮度只有 6500cd/m²。从能级结构来分析，由于 CBP 的三重态能级低于 Flrpic 的三重态能级，使得从 CBP 到 Flrpic 的能量转移过程是一个吸热的过程。这种吸热的能量传递效率较低，从 Flrpic 到 CBP 的能量倒传过程的存在限制了器件效率和寿命的进一步提高。从根本上来说，要提高蓝色电致磷光器件的效率和寿命，必须寻找更高能量的主体材料，即其三线态能量高于三线态蓝光材料的三线态能量。



Flrpic

(II)

对于全色显示来说，蓝色有机电致发光器件是必不可少的，因此获得高效和稳定的蓝色有机电致发光器件是非常重要的。理论研究和实验数据表明，使用三重态发光材料是提高有机电致发光器件发光效率的有效途径。对于蓝色三重态发光材料来说，研究开发适合于它们的具有高能量的主体发光材料是一个相当紧迫的任务，同时也是一个具有相当挑战性的研究课题。

最近，Forrest 小组 (R.J. Holmes, S. R. Forrest, et al. Appl. Phys. Lett. 2003, 82, 2422) 报道了一种新型的咪唑衍生物 N,N'-二咪唑-3,5-苯 (简称为 mCP) 它的三线态能量为 2.90eV。采用其作为主体发光材料掺杂 Flrpic 蓝光染料后，器件的最大外量子效率可达到 7.5%，比用 CBP 作为主体发光材料的器件的外量子效率要高出 30% 左右，这是由于从 mCP 到 Flrpic 的能量转移过程是一个放热的过程，能量转移更为有效，从而提高了器件的发光外量子效率。继之，Tokito 等人 (Shizuo Tokito, Toshiaki Iijima, et al. Appl. Phys. Lett. 2003, 83, 569) 报道了一种二甲基取代的 CBP，即 4,4'-N, N'-二咪唑-2,2'-二甲基-联苯 (简称为 CDBP)，其三线态能量 T₁ 高达 3.0eV，掺杂 Flrpic 制备的器件外量子效率高达 10.4%。

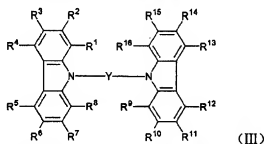
不论是 mCP 还是 CDBP，它们的三线态能量均高于三重态蓝光染料 Flrpic 的三线态能量 (2.65eV)，因此，以其为主体材料掺杂 Flrpic 的器件均获得了很高的量子效率。但是这两个材料的热稳定性和成膜性能较差，如 mCP 的玻璃化转变温度只有 65℃，对应的有机发光层容易结晶。相应的器件最大操作电流密度仅为 100mA/cm²，进一步增加驱动电流将导致器件的损坏，大大影响了器件稳定性和寿命。因此，在寻找高能量的主体材料的同时，还要考虑其热稳定性。细川地潮等人在专利 CN1365381 中，设计了一类具有玻璃化转变温度在 110℃ 以上的

咪唑衍生物,其三线态能量值在 21000cm^{-1} 以上(即 2.56eV , 对应于 488nm 的发光波长),可用于掺杂三重态发光染料制备有机电致发光器件。从分子结构通式来看,这类咪唑衍生物属于以三苯胺基团,或者与芳香基团为中心单元的化合物,或者咪唑的寡聚体。从其优选的结构式可以发现,随着重复芳香基团数目的增多,分子的共轭度增大,将会导致三线态能量的降低。

发明内容

本发明的目的是提出一类高能量和高稳定性的咪唑衍生物,用于有机电致发光器件的发光层中,可作为三重态发光染料的主体材料使用,通过阻止染料分子与主体材料分子间的能量倒传递过程,以提高相应的有机电致发光器件的效率,尤其是三重态蓝色电致发光器件的效率,同时改善有机电致发光器件的寿命,克服器件在大电流下的效率低和寿命短的缺点。

一种咪唑衍生物,其玻璃化转变温度在 70°C 至 220°C 之间,其三重态能量值在 2.62eV 以上,该材料分子结构中含有两个咪唑基团,其分子结构通式如下式(III)所示:



上式中, Y 选自烷基与芳香基团相连接的链段、烷基与螺环结构相连接的非平面的链段结构、芳香基与螺环结构相连接的非平面的链段结构或烷基和芳香基与螺环结构相连接的非平面的链段结构中的一种, R^1-R^{16} 分别选自氢原子、烷基、烷氧基、芳基、氟代烷基、氨基、卤素原子、氰基或羟基中的一种。

上式(III)中, Y 为烷基与芳香基团相连接的链段,链段中烷基的核碳数为 1-3,链段中芳香基团为取代或未取代的核碳数为 6-50 的芳基。

上式(III)中, Y 为烷基与螺环结构相连接的非平面的链段结构,链段中烷基的核碳数为 1-3。

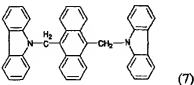
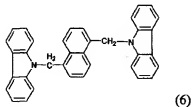
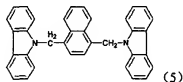
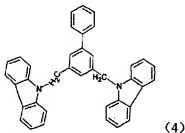
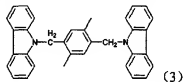
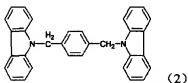
上式(III)中, Y 为芳香基与螺环结构相连接的非平面的链段结构,链段中芳香基团为取代或未取代的核碳数为 6-50 的芳基。

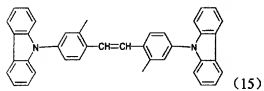
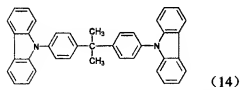
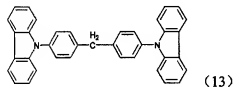
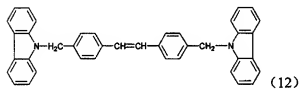
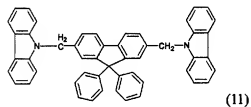
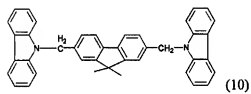
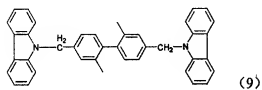
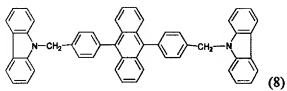
上式(III)中, Y 为烷基和芳香基与螺环结构相连接的非平面的链段结构, 链段中烷基的核碳数为 1-3, 链段中芳香基团为取代或未取代的核碳数为 6-50 的芳基。

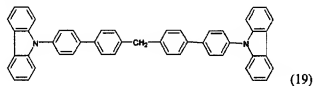
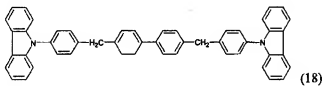
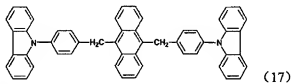
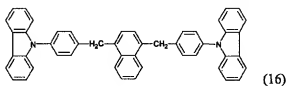
上式(III)中, Y 中的螺环结构上带有选自烷基、芳基或卤素原子的取代基。

一种有机电致发光器件, 其包括阳极层、阴极层及位于其间的有机发光层, 所述有机发光层包含上式(III)中所述的卟啉衍生物和磷光性掺杂剂。

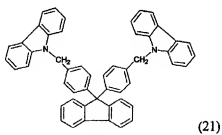
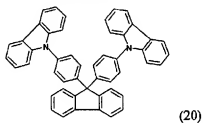
当 Y 选自烷基与芳香基相连接的链段时, 作为通式(III)所示的优选的卟啉类化合物(2)~(19)的具体结构式如下所示:

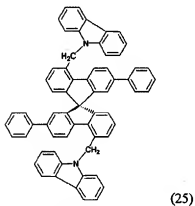
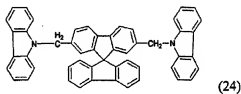
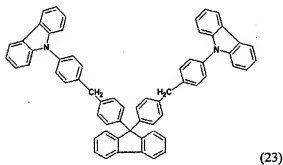
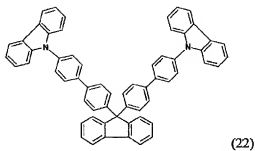






当 Y 选自烷基与螺环结构相连接的非平面的链段结构、芳香基与螺环结构相连接的非平面的链段结构或烷基和芳香基与螺环结构相连接的非平面的链段结构时，作为通式 (III) 所示的优选的唑啉衍类化合物 (20) ~ (25) 的具体结构式如下所示：





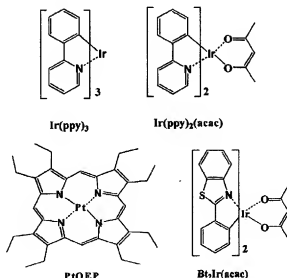
本发明以高能量和高稳定性的咪唑衍生物的设计为目标，从分子结构来看，其特点在于此类咪唑衍生物具有两个咪唑基团，我们采用在芳香基团与咪唑基团之间插入适当的烷基的思想，或者采用在咪唑基团之间的烷基与芳香基团连接到链段中插入非平面的螺环结构思想，以降低芳香基团与咪唑基团之间的共轭作用，进一步提高三重态能量和成膜性能。

本发明设计合成的这类新型的咪唑衍生物，其三重态能量值在 21050 cm^{-1} （对应于蓝色磷。

光染料 FIrpic 的三重态能量 2.62eV, 发光波长在 475nm)。从性能来看, 本发明的咔唑衍生物具有以下优点: 三线态能量 T1 高于 2.62eV, 玻璃化温度高 (70℃-220℃), 热稳定性好, 容易形成良好的无定形薄膜。如上述优选化合物 (20), 9,9-二 (4-二咔唑-苯基) 芴 (简称为 CPF), 实验测定其三线态能量高达 2.88eV, 对应的磷光波长在 432nm, 比典型的蓝色磷光染料 FIrpic 的三线态能量高出 0.26eV, 同时这一材料具有非常高的热稳定性能, 其玻璃化转变温度高达 165℃, 熔点为 405℃, 可称为是一种高能量高稳定性的咔唑衍生物。

利用本发明的咔唑衍生物, 作为主体材料掺杂各种磷光染料制备的有机电致发光器件具有高亮度、高效率的优越性能。本发明的咔唑衍生物的三线态能量值记做 T1(Carbozole), 磷光染料的三线态能量值记做 T1 (Ph-dye), 满足 T1(Carbozole)>T1(Ph-dye), 从而保证了咔唑衍生物的三重态能量能够有效的传递给磷光染料, 即使在室温条件小, 也能够利用三重态激子的能量, 获得高效的有机电致发光器件。

实验发现通过选择适当的磷光染料, 能够很容易的实现红色、绿色、黄色、蓝色等高效发光。可选的磷光染料包括 Ir (铱)、Pt (铂)、Os (锇)、Ru (钌)、Re (铼)、Pd (钯) 等重金属络合物。优选 Ir、Pt 的络合物, 如发蓝光的双-(2-(2',4'-二氟-苯基)-吡啶)-(皮考林酸)-铱化合物(简称为 FIrpic), 发绿光的三(2-苯基吡啶)铱 (简称为 Ir(ppy)₃), 二(2-苯基吡啶)(乙酰丙酮)铱 (简称为 Ir(ppy)₂(acac)), 发红光的八乙基卟啉铂 (简称为 PtOEP) 等, 具体结构式如下所示:



以咔唑衍生物主体材料的配合量为 100 重量份计, 磷光染料的掺杂量可以在 0-100 重量份

的范围内, 优选 3-20 的范围内。本发明的咪唑衍生物中的化合物 (2) DCB 和化合物 (20) CPF 分别掺杂 6% 或 8% 的蓝光染料 Firpic, 获得的高亮度高效率的蓝色磷光器件, 均优于相同掺杂比的 CBP 主体材料器件。

此外, 还可以掺杂荧光染料或者单独成层制备有机电致发光器件。

附图说明

1. 利用本发明的化合物 (20) 的掺杂 Firpic 染料制备的器件发光光谱。

具体实施方式:

以下介绍本发明的实施方式。

化合物样品制备的实施方式:

本发明的咪唑衍生物, 均可通过相应的芳基卤代物与咪唑之间的缩合反应制备, 可参照文献 (T.Yamamoto, et al. *Tetrahedron Lett.* 1998,84,5583.; B.K. Koene, et al. *Chem. Mater.* 1998,10,2235.) 已有合成的方法制备。

实施例 1. 化合物 (2) N, N'-二咪唑基-1, 4-二亚甲基苯 (简称为 DCB) 的合成

在 250 毫升的三口烧瓶中加入 100 毫升无水四氢呋喃, 将 5.01g 咪唑 (0.03mol) 加入溶解, 缓慢的加入等摩尔的 NaH, 直到没有氢气产生, 然后加入 1.75 克 (0.01mol) 对二氯甲基苯, 加热回流 24 小时, 冷却过滤, 然后用 20 毫升 THF 洗涤, 干燥, 得到白色粉末状固体 3.62 克, 产率 80% (以对二氯甲基苯计算)。质谱 m/e 436。元素分析: 实验测定 C: 88.12%, H: 5.39%, N: 6.50%; 理论值: C: 88.07%, H: 5.50%, N: 6.42%

实施例 2: 化合物 (3) 的合成

按照化合物 (2) 方法合成, 采用 2, 5-二甲基-1, 4-二氯甲基苯替换二氯甲基苯即可, 产率 78%。质谱: m/e, 464; 元素分析: 实验测定 C: 88.05%, H: 5.99%; N: 6.13%; 理论值: C: 87.93%, H: 6.03%, N: 6.03%

实施例 3: 化合物 (4) 的合成

按照化合物 (2) 方法合成, 采用 5-苯基-1, 3-二氯甲基苯替换二氯甲基苯即可, 产率 68%。质谱: m/e, 512; 元素分析: 实验测定 C: 89.12%, H: 5.53%; N: 5.39%; 理论值: C: 89.06%, H: 5.47%, N: 5.47%

实施例 4: 化合物 (5) 的合成

按照化合物 (2) 方法合成, 采用 1, 4-二氯甲基苯替换二氯甲基苯即可, 产率 68%。质

谱: m/e, 486; 元素分析: 实验测定 C: 88.92%, H: 5.42%, N: 5.64%; 理论值: C: 88.89%, H: 5.35%, N: 5.76%

实施例 5: 化合物 (6) 的合成

按照化合物 (2) 方法合成, 采用 1, 5-二氯甲基苯替换二氯甲基苯即可, 产率 75%。

质谱: m/e, 486; 元素分析: 实验测定 C: 88.94%, H: 5.39%, N: 5.61%; 理论值: C: 88.89%, H: 5.35%, N: 5.76%

实施例 6: 化合物 (7) 的合成

按照化合物 (2) 方法合成, 采用 9, 10-二氯甲基蒽替换二氯甲基苯即可, 产率 70%。

质谱: m/e, 536; 元素分析: 实验测定 C: 89.75%, H: 5.16%, N: 5.32%; 理论值: C: 89.55%, H: 5.22%, N: 5.22%。

实施例 7: 化合物 (8) 的合成

按照化合物 (2) 方法合成, 采用 9, 10-二氯甲基苯基蒽替换二氯甲基苯即可, 产率 77%。质谱: m/e, 688; 元素分析: 实验测定 C: 90.85%, H: 5.12%, N: 3.96%; 理论值: C: 90.70%, H: 5.23%, N: 4.07%。

实施例 8: 化合物 (9) 的合成

按照化合物 (2) 方法合成, 采用 2, 2'-二甲基-4, 4'-二氯甲基联苯替换二氯甲基苯即可, 产率 77%。质谱: m/e, 540; 元素分析: 实验测定 C: 88.95%, H: 5.95%, N: 5.06%; 理论值: C: 88.89%, H: 5.93%, N: 5.19%。

实施例 9: 化合物 (10) 的合成

按照化合物 (2) 方法合成, 采用 9, 9-二甲基-2, 7-二氯甲基蒽替换二氯甲基苯即可, 产率 75%。质谱: m/e, 552; 元素分析: 实验测定 C: 88.99%, H: 5.75%, N: 5.13%; 理论值: C: 89.13%, H: 5.80%, N: 5.07%。

实施例 10: 化合物 (11) 的合成

按照化合物 (2) 方法合成, 采用 9, 9-二苯基-2, 7-二氯甲基蒽替换二氯甲基苯即可, 产率 77%。质谱: m/e, 676; 元素分析: 实验测定 C: 90.39%, H: 5.19%, N: 4.23%; 理论值: C: 90.53%, H: 5.33%, N: 4.14%。

实施例 11: 化合物 (12) 的合成

按照化合物 (2) 方法合成, 采用 4, 4'-二氯甲基苯基-均二烯苯替换二氯甲基苯即可, 产率 65%。质谱: m/e, 538; 元素分析: 实验测定 C: 89.15%, H: 5.53%, N: 5.26%; 理论值: C: 89.22%, H: 5.58%, N: 5.20%。

实施例 12: 化合物 (13) 的合成

按照文献方法(B.K. Koene, et al. Chem. Mater. 1998,10,2235)的 N-芳基化反应原理来合成。反应原料选择咔唑和对二碘苯基甲烷, 产率为 82%。质谱: m/e, 498; 元素分析: 实验测定 C: 89.36%, H: 5.15%, N: 5.72%; 理论值: C: 89.16%, H: 5.22%, N: 5.62%。

实施例 13: 化合物 (20) 9,9-二(4-二唑-苯基)芴的合成

按照文献方法(B.K. Koene, et al. Chem. Mater. 1998,10,2235)的铜催化的 Ullman 缩合反应来合成。反应原料选择 9,9-二(对碘苯基)芴和咔唑, 催化剂选用铜粉和氢氧化钾, 在邻二氯苯溶液中缩合反应。产率 65%。质谱: m/e, 648; 元素分析: 实验测定 C: 90.65%, H: 4.52%, N: 4.46%; 理论值: C: 90.74%, H: 4.94%, N: 4.32%。

实施例 14: 化合物 (21) 的合成

按照化合物 (20) 方法合成, 采用 9,9-二(对二氯甲基苯基)芴替换二氯甲基苯即可, 产率 68%。质谱: m/e, 676; 元素分析: 实验测定 C: 90.49%, H: 5.53%, N: 4.22%; 理论值: C: 90.53%, H: 5.33%, N: 4.14%。

实施例 15: 化合物 (22) 的合成

按照化合物 (20) 的方法合成。采用 9,9-二(对碘联苯基)芴替换 9,9-二(对碘苯基)芴, 产率 66%。质谱: m/e, 800; 元素分析: 实验测定 C: 91.65%, H: 4.95%, N: 3.46%; 理论值: C: 91.50%, H: 5.00%, N: 3.50%。

实施例 16: 化合物 (23) 的合成

按照化合物 (20) 方法合成, 采用 2,7-二(对二氯甲基)-9,9'-螺芴替换二氯甲基苯即可, 产率 75%。质谱: m/e, 676; 元素分析: 实验测定 C: 90.39%, H: 5.46%, N: 4.22%; 理论值: C: 90.53%, H: 5.33%, N: 4.14%。

有机电致发光器件实施例

本发明的咔唑衍生物可以作为主体材料掺杂多种磷光染料制备高亮度高效率的有机电致发光器件, 尤其是其高的三线态能量可以与高能量的蓝色磷光染料相匹配, 实现高效稳定的蓝色电致磷光发射。这类器件的典型结构为:

阳极 (ITO)/空穴传输层 (HTL)/掺杂染料的发光层 (咔唑衍生物: 磷光染料)/空穴阻挡层 (HBL)/(电子传输层 (ETL))/阴极 (金属电极)。

- (1) 空穴注入和传输层: 厚度一般在 5nm—5μm, 优选的化合物包括酞菁化合物、芳香胺类化合物等, 最常用的如 4,4'-二[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯 (简称为 NPB), N,N'-二

- (3-甲基苯基)-N,N'-二苯基联苯(TPD); 1,3,5-三(3-甲基二苯氨基)苯(m-MTDATA)等。
- (2) 空穴阻挡层: 可作为空穴阻挡层的材料, 具体优选的如 2, 9-二甲苯-1, 7-二苯基-1, 10-菲咯啉 (简称为 BCP), 4, 7-二苯基-1, 10-菲咯啉 (简称为 Bphen) 等。
- (3) 电子传输和注入层: 作为该层的材料, 具体实例如 8-羟基喹啉铝 (Alq₃) 及其衍生物等, 也可以选用和空穴阻挡层相同的材料。

下面介绍具体的器件实施例

实施例 17: 利用化合物 (2) (DCB) 作为主体材料掺杂蓝色磷光染料 FIrpic, 制备蓝色电致发光器件。器件结构为 ITO/NPB(40nm)/ 化合物 (2): FIrpic (8%) (xnm)/Bphen(30nm)/Mg:Ag。

在一个清洁过的氧化铟-氧化锡 (ITO) 覆盖的玻璃基片上, 通过真空蒸发的方法依次连续蒸镀 40nm 的空穴传输材料 N,N'-二苯基-N,N'-二(N-苯基-1-萘胺)-联苯二胺 (NPB), 发光层为本发明中的化合物 (2) 和 8% (质量百分比) 的蓝色磷光染料 FIrpic, 然后再蒸镀 30nm 空穴阻挡与电子传输层 BPhen 和 200nm 的金属 Mg: Ag (10: 1) 的合金作阴极。改变发光层的厚度从 50, 40, 30, 20nm, 制备了四种结构的器件, 其性能指标见表 1 所示。

表 1: ITO/NPB(40nm)/DCB(x nm)+FIrpic (8 wt. %)/Bphen(30nm)/Mg:Ag 主要器件的性能参数

发光层厚度 (nm)	50	40	30	20
最大的发光效率 (cd/A)	8.7	9.0	9.8	8.0
启亮电压 (V)	5.3	5.0	4.8	4.1
最大亮度 (cd/m ²)	16480	16420	14000	12700

实施例 18: 利用化合物 (20) (CPF) 作为主体材料掺杂蓝色磷光染料 FIrpic, 制备蓝色电致发光器件。器件结构为 ITO/NPB(40nm)/ 化合物 (20): FIrpic (8%) (30nm)/Bphen(30nm)/Mg:Ag。

在一个清洁过的氧化铟-氧化锡 (ITO) 覆盖的玻璃基片上, 通过真空蒸发的方法依次连续蒸镀 40nm 的空穴传输材料 N,N'-二苯基-N,N'-二(N-苯基-1-萘胺)-联苯二胺 (NPB), 30nm 发光层为本发明中的化合物 (20) 和 8% (质量百分比) 的蓝色磷光染料 FIrpic, 然后再蒸镀 30nm 空穴阻挡与电子传输层 BPhen 和 200nm 的金属 Mg: Ag (10: 1) 的合金作阴极。该器件的性能测试结果如下: 发光波长为 472nm, 最大亮度为 21100cd/m² (电压为 16.6 V 时), 最大的发光效率为 11.4cd/A (电流密度在 8.3A/m²)。

实施例 19: 利用化合物 (20) (CPF) 作为主体材料掺杂绿色磷光染料 Ir(ppy)₃, 制备绿色

电致发光器件。器件结构为 ITO/NPB(40nm)/ 化合物 (20): Ir(ppy)₃ (8%) (30nm)/Bphen(30nm)/Mg:Ag。

在一个清洁过的氧化铝-氧化锡 (ITO) 覆盖的玻璃基片上, 通过真空蒸发的方法依次连续蒸镀 40nm 的空穴传输材料 N,N'-二苯基-N,N'-二(N-苯基-1-萘胺)-联苯二胺(NPB), 30nm 发光层为本发明中的化合物 (20) 和 6% (质量百分比) 的绿色磷光染料 Ir(ppy)₃, 然后再蒸镀 30nm 空穴阻挡与电子传输层 BPhen 和 200nm 的金属 Mg: Ag (10: 1) 的合金作阴极。该器件的性能测试结果如下: 发光波长为 520nm, 最大亮度为 11570cd/m² (电压为 11V 时), 最大的发光效率为 30.5cd/A (电流密度在 8.5A/m²)。

尽管结合优选实施例对本发明进行了说明, 但本发明并不局限于上述实施例, 应当理解, 所附权利要求概括了本发明的范围, 在本发明构思的引导下, 本领域的技术人员应意识到, 对本发明的各实施例方案所进行的一定的改变, 都将被本发明的权利要求书的精神和范围所覆盖。

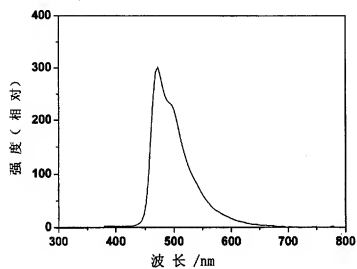


图 1